

PAT-NO: JP409290567A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09290567 A

TITLE: LIQUID COMPOSITION, LASER MARKING ARTICLE AND  
MARKING METHOD

PUBN-DATE: November 11, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAYASHIBARA, SHOICHI

SAITO, MITSUYO

NIIMOTO, HARUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON KAYAKU CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09051162

APPL-DATE: February 20, 1997

INT-CL (IPC): B41M005/26, B41M005/30 , C08F299/02 , C08F299/02 ,  
C08F299/04 , C08G059/18 , C08G059/40 , C08K005/17 , C08L033/06 ,  
C08L101/00 , C08F002/46

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid composition, which realizes excellent solvent-less spray coating and gravure printability and develops small ground fogging by a method wherein the liquid composition contains energy line curing resin, leuco dye and developer and is set to have the specified value or less of viscosity measured at the specified temperature with the E type viscometer.

SOLUTION: This liquid composition contains energy line curing resin, leuco dye and developer. In addition, as the energy line curing resin, a radical polymerization type resin curable with ultraviolet rays and electron beam is preferable. The energy line curing resin under the state being mixed with the leuco dye and the developer is set to have the viscosity of 20cps or less at 60°C measured with the E type viscometer as single resin or mixed resin of two or more different resins. Preferably the resin does not dissolve the leuco dye. Thus, a low viscosity energy line curing liquid composition for laser marking suitable for spray coating and gravure printing using neither solvent nor dispersant is obtained. The cured skin of this liquid composition develops small ground fogging and has favorable adhesion to base material.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-290567

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/18	1 1 1
5/30			C 0 8 F 299/02	M R S
C 0 8 F 299/02	M R S			M R V
	M R V		299/04	M R T
299/04	M R T		C 0 8 G 59/18	N L E
審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-51162

(22) 出願日 平成9年(1997)2月20日

(31) 優先権主張番号 特願平8-65182

(32) 優先日 平8(1996)2月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 林原 昌一

埼玉県与野市上落合1090

(72) 発明者 西頭 光代

神奈川県横浜市神奈川区三ツ沢下町20-23  
-1005

(72) 発明者 新本 昭樹

埼玉県与野市鈴谷7-6-2-906

(54) 【発明の名称】 液状組成物、レーザーマーキング用物品及びマーキング方法

(57) 【要約】

【課題】 硬化皮膜の基材に対する密着性が良好でレーザーの照射により照射部分が鮮明な黒色に発色する、スプレー塗装に適したエネルギー線硬化性液状組成物の開発

【解決手段】 エネルギー線硬化性樹脂、ロイコ染料及び顕色剤を含有し、60℃でのE型粘度計による粘度が20cps以下である液状組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エネルギー線硬化性樹脂、ロイコ染料及び顕色剤を含有し、60℃でのE型粘度計による粘度が20cps以下である液状組成物。

【請求項2】エネルギー線硬化性樹脂がプロトン放出性を有しない樹脂である請求項1の液状組成物。

【請求項3】プロトン放出性を有しない樹脂が分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂とそれ以外のエネルギー線硬化性樹脂からなり、そのどちらか一方もしくは双方の樹脂の粘度が25℃でのE型粘度計による値で50cps以下である請求項2の液状組成物。

【請求項4】分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂が環状脂肪族基を有するアクリレート系樹脂である請求項3の液状組成物。

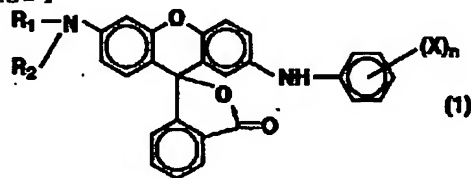
【請求項5】環状脂肪族基を有するアクリレート系樹脂がジシクロペンタニル環又はイソボルネン環を有するアクリレート系樹脂である請求項4の液状組成物。

【請求項6】環状脂肪族基を有するアクリレート系樹脂がジシクロペンタニルアクリレート又はイソボルニルアクリレートである請求項4の液状組成物。

【請求項7】分子内に環状構造を有するアクリレート樹脂の含有量がプロトン放出性を有しない樹脂中で50～95重量%である請求項3ないし6のいずれか一項の液状組成物。

【請求項8】ロイコ染料が式(1)

【化1】



(式(1)中、R1、R2はそれぞれC1～C4アルキル基を、Xはハロゲン原子を表し、nは1又は2の整数を表す。ここで、nが2のときXは同一でも異なっても良い。)で表されるフルオラン化合物又は2,2-ビス(4-(6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ(フタリド-3,9'-キサンテン)-2'-イルアミノ)フェニル)プロパンである請求項1ないし7のいずれか一項の液状組成物。

【請求項9】顕色剤がビスフェノールA系顕色剤、ビスフェノール系顕色剤、ビスフェノールS系顕色剤又はスルフォニルフェノール系顕色剤である請求項1ないし8のいずれか一項の液状組成物。

【請求項10】顕色剤が4,4'-イソプロピリデンジフェノール、1,1'-ビス-(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-スルフォニルジフェノール、2,2'-ジアリル-4,4'-スルフォニルジフェノール、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノールである請求項1ないし9のいずれか一項の液状組成物。

ールである請求項1ないし9のいずれか一項の液状組成物。

【請求項11】物品の表面に請求項1ないし10のいずれか一項の液状組成物の硬化皮膜を有するレーザーマーキング用物品。

【請求項12】物品がキャップ、カード、ラベル類又は缶である請求項11のレーザーマーキング用物品。

【請求項13】物品の材質がアルミニウムである請求項11又は12のレーザーマーキング用物品。

【請求項14】硬化皮膜の膜厚が3～50μmである請求項11ないし13のいずれか一項のレーザーマーキング用物品。

【請求項15】請求項1ないし10のいずれか一項の液状組成物をスプレー塗装方法により物品の表面に塗布した後、レーザー以外のエネルギー線を照射することを特徴とするレーザーマーキング用物品の製造法。

【請求項16】エネルギー線が紫外線又は電子線であることを特徴とする請求項15のレーザーマーキング用物品の製造法。

【請求項17】請求項1ないし14のいずれか一項の物品の表面に形成された硬化皮膜層にレーザーを照射することを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項18】レーザーが赤外線レーザーである請求項17のレーザーマーキング方法。

【請求項19】赤外線レーザーが遠赤外線レーザーである請求項17又は18のレーザーマーキング方法。

【請求項20】レーザー照射部のエネルギー密度が0.5～6J/cm<sup>2</sup>である請求項18又は19のレーザーマーキング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スプレーコーティングに適し、レーザー光線の照射により物品の表面に鮮明な黒色マークを付与するための液状組成物、レーザーマーキング用物品、その製造方法及びレーザーマーキング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、IC、抵抗体、コンデンサ、インダクター等の電子部品、リレー、スイッチ、コネクタ、印刷回路基板等の電気部品、電気製品のハウジング、自動車部品、機械部品、ケーブル、シート、包装シート、カード、食品或は医薬品等の各種容器、容器類のキャップ、ラベル等の表面ヘメーカー名、物品名、製造年月日、ロット番号等の文字や記号をマーキングするに当たり、マーキングインキを用いた印刷法、或いはインキジェットによるマーキング法が普及している。しかしながら、これらの方法は印刷からインキの乾燥に到る工程に長時間を要すること、微細部品へのマーキングの困難さ、印刷品質の維持、管理の煩雑さ、コスト高、溶剤を使用していることによる環境汚染等の問題があつて、

その合理化が望まれている。

【0003】最近、マーキングを合理化するために、部品等の表面に直接レーザー光を照射し、表面の一部分を熱分解或いは蒸発により蝕刻してマーキングするレーザーマーキング方法が行われるようになった。しかしながらこのマーキング方法においては、マーキングされるべき部品の材質が多様であるため、材質によっては鮮明なマーキングが出来なかったり、或いは着色した材料の場合、鮮明なマークが得難いといった問題点を有している。

【0004】上記の問題点を解決する方法として、電子、電気部品、ハウジング、パッケージ等のマーキングを施すものの表面にレーザーマーキング可能なエネルギー線硬化性樹脂を塗布、硬化せしめた後レーザー光により該樹脂を蝕刻してマーキングする方法が知られている。この方法は、短時間の工程で済み、且つ、微細品へのマーキングが可能であり、良好なマーキングが得られるという利点を有している。しかし、マーキングするものによっては油の付着等により、得られたマークが消えてしまうという欠点を有している。更に、レーザーにより有色、特に黒色に発色するインキの場合、従来鉛等の重金属含有化合物を発色剤として用いるが、重金属による環境汚染の問題、マークが鮮明でないという問題がある。環境汚染を生じる重金属を用いずに黒色に発色するものとして、感熱記録用材料に使用されているロイコ染料と顔色剤を用いた系が考えられるが、エネルギー線硬化性樹脂に上記のロイコ染料と顔色剤を用いると、レーザー光未照射の状態でも徐々に発色してくる（地カブリという）という欠点を有している。この問題点を解決するために我々はトルエンに対する25℃での溶解度が5w/v%以下のロイコ染料を用いることを見出し、既に特許出願している（W0 96/00262）。

【0005】一方、エネルギー線硬化性樹脂を用いたレーザーマーキング対応インキの場合、通常バット印刷、オフセット印刷、或いはスクリーン印刷といった手法で塗布され、それに要求される粘度は印刷適性、基板への密着性を付与するためE型粘度計で数千〜数万cpsという高粘度の範囲にある。しかしながら、非常に高速度で生産される物品に印刷、塗布する場合はスプレー塗装、或いはグラビア印刷といった塗布方法が好都合であるが、それに要求される粘度は一般的にE型粘度計で50cps以下という粘度が要求され、そのような低粘度を付与するエネルギー線硬化性樹脂を用いた場合、地カブリしやすく且つ基板、特に金属への密着性が低下するという問題を有している。又、バット印刷、オフセット印刷、或いはスクリーン印刷で使用されるインキを溶剤で希釈して低粘度化を計ることが考えられるが、この場合は溶剤を揮発させる工程が余分に必要なこと、溶剤の大気中への拡散による大気汚染の問題がある。

【0006】

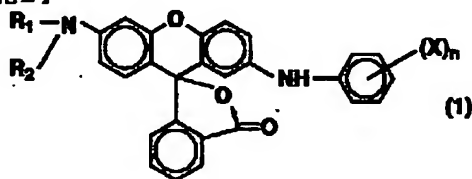
【発明が解決しようとする課題】本発明は、無溶剤系でスプレー塗装、或いはグラビア印刷適性に優れ、且つ地カブリが小さく、基材への密着性、耐熱性、耐水性、耐湿熱性、発色性に優れるマーキング組成物の開発を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到ったものである。即ち、本発明は、(1)エネルギー線硬化性樹脂、ロイコ染料、及び顔色剤を含有し、60℃でのE型粘度計での粘度が20cps以下である液状組成物、(2)エネルギー線硬化性樹脂がプロトン放出性を有しない樹脂である(1)の液状組成物、(3)プロトン放出性を有しない樹脂が分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂とそれ以外のエネルギー線硬化性樹脂からなり、そのどちらか一方もしくは双方の樹脂の粘度が25℃でのE型粘度計による値で50cps以下である(2)の液状組成物、(4)分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂が環状脂肪族基を有するアクリレート系樹脂である(3)の液状組成物、(5)環状脂肪族基を有するアクリレート系樹脂がジシクロペンタニル環又はイソボルネン環を有するアクリレート系樹脂である(4)の液状組成物、(6)環状脂肪族基を有するアクリレート系樹脂がジシクロペンタニルアクリレート又はイソボルニルアクリレートである(4)の液状組成物、(7)分子内に環状構造を有するアクリレート樹脂の含有量がプロトン放出性を有しない樹脂中で50〜95重量%である(3)ないし(6)の液状組成物、(8)ロイコ染料が式(1)

【0008】

【化2】



【0009】(式(1)中、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれC1〜C4アルキル基を、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $n$ は1又は2の整数を表す。ここで、 $n$ が2のとき $X$ は同一でも異なっても良い。)で表されるフルオラン化合物又は2,2-ビス(4-(6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ(フタリド-3,9'-キサンテン)-2'-イルアミノ)フェニル)プロパンである(1)ないし(7)の液状組成物、(9)顔色剤がビスフェノールA系顔色剤、ビスフェノール系顔色剤、ビスフェノールS系顔色剤又はスルフォニルフェノール系顔色剤である(1)ないし(8)の液状組成物、(10)顔色剤が4,4'-イソプロピリデンジフェノール、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニ

5

ル) シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-スルフォニルジフェノール、2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルフォニルジフェノール、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノールである顕色剤の一種、又は二種以上を用いた

(1) ないし(9)の液状組成物、(11)物品の表面に(1)ないし(10)の液状組成物の硬化皮膜を有するレーザーマーキング用物品、(12)物品が瓶、キャップ、カード、ラベル類又は缶である(11)のレーザーマーキング用物品、(13)物品の材質がアルミニウムである(11)又は(12)のレーザーマーキング用物品、

【0010】(14)硬化皮膜の膜厚が3~50 $\mu$ mである(11)ないし(13)のレーザーマーキング用物品、(15)(1)ないし(10)の液状組成物をスプレー塗装方法により物品の表面に塗布した後レーザー以外のエネルギー線を照射することを特徴とするレーザーマーキング用物品の製造法、(16)エネルギー線が紫外線又は電子線であることを特徴とする(15)のレーザーマーキング用物品の製造法、(17)(11)ないし(14)の物品の表面に形成された硬化皮膜層にレーザーを照射することを特徴とするレーザーマーキング方法、(18)レーザーが赤外線レーザーである(17)のレーザーマーキング方法、(19)赤外線レーザーが遠赤外線レーザーである(17)又は(18)のレーザーマーキング方法、(20)レーザー照射部のエネルギー密度が0.5~6J/cm<sup>2</sup>である(17)ないし(19)のレーザーマーキング方法、に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の液状組成物は、エネルギー線硬化性樹脂、ロイコ染料、及び顕色剤を含有し、60℃でのE型粘度計での粘度が20cps以下である。この液状組成物は、特にスプレー塗装用途に適したものである。

【0012】本発明で用いるエネルギー線硬化性樹脂は、赤外線、可視光線、紫外線、電子線等のエネルギー線で硬化しうる樹脂、好ましくは紫外線や電子線で硬化しうる樹脂であり、ラジカル重合型又はカチオン重合型の樹脂が挙げられるが、ラジカル重合型が好ましい。又、該樹脂としてはロイコ染料及び顕色剤と混合した際に、単独の樹脂として又は2種以上の混合樹脂として、60℃でのE型粘度計での粘度が20cps以下の粘度を与え、ロイコ染料を溶解しないものであれば何れでも良いが、プロトン放出性を有しない樹脂が発色安定性の点から好ましい。さらに、該樹脂としては分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂(好ましくはモノアクリレート系樹脂)とそれ以外のエネルギー線硬化性樹脂の混合樹脂で、そのどちらか一方もしくは双方の樹脂の粘度が25℃でのE型粘度計による値で50cps以下であるものが基材との密着性の点から好ましい。その混

6

合割合は、前者が50~95重量%で後者が5~50重量%、より好ましくは前者が60~90重量%で後者が10~40重量%、更に好ましくは前者が70~85重量%で後者が15~30重量%程度である。

【0013】本発明で用いられるラジカル重合型樹脂は、分子内に環状構造を有するアクリレート類とそれ以外のアクリレート類に分類される。それ以外のアクリレート類としては、例えば各種アルコールのモノアクリレート、ジアクリレート、トリアクリレート類、変成アルコールのアクリレート類等があげられる。

【0014】分子内に環状構造を有するアクリレート類としては、例えばジシクロペンタニル環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環等の環状脂肪族基を有するアクリレート類、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環等の非芳香族性の異項環状基を有するアクリレート類、ベンゼン環、ナフタレン環、ビリミジン環、フラン環、イミダゾール環、ビリジン環、ピコリン環、キナゾリン環、キナゾリジン環、アントラセン環、フルオレン環等の芳香族基を有するアクリレート類等が挙げられる。

【0015】これらの分子内に環状構造を有するアクリレート類は、好ましくはジシクロペンタニル環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環を有するアクリレートであり、更に好ましくは25℃でのE型粘度計による粘度が50cps以下のアクリレート類、特に環状脂肪族基を有するアクリレート類、具体的にはジシクロペンタニルモノアクリレート、ジシクロペンタニルモノメタクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートや非芳香族性の異項環状基を有するアクリレート類、具体的にはモルホリンアクリレート、モルホリンメタクリレート等が挙げられる。又、基材との密着性の点からすると分子内に環状構造を有するアクリレート類としては、環状脂肪族基を有するモノアクリレート類が好ましく、例えば環状脂肪族基としてジシクロペンタニル環、イソボルネン環、具体的にはジシクロペンタニルモノアクリレート、ジシクロペンタニルモノメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルモノアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルモノメタクリレート、イソボルニルモノアクリレート、イソボルニルモノメタクリレート等が挙げられる。

【0016】各種アルコールのモノアクリレート類としては、例えば2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ラウリルアクリ

レート、ステアリルアクリレート、パルミチルアクリレート、オレイルアクリレート等のC1～C23の飽和、又は不飽和アルコールのアクリレート類が挙げられるが、好ましくは25℃でのE型粘度計による粘度が50 cps以下のC8～C23の飽和、又は不飽和アルコールのアクリレート類であり、更に好ましくはC12～C23の飽和、又は不飽和アルコールのアクリレート類、例えばラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、パルミチルアクリレート、オレイルアクリレートが挙げられ、ラウリルアクリレートが好ましい。

【0017】各種アルコールのジアクリレート、トリアクリレート類としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコールのジ、又はトリアクリレート類があげられ、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の多価アルコールのジ、又はトリアクリレート類であり、更に好ましくは、25℃でのE型粘度計による粘度が50 cps以下のジアクリレート、トリアクリレート類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコールのジ、又はトリアクリレート類であり、具体的にはジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートが挙げられ、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートが好ましい。

【0018】変性アルコールのアクリレート類は、一価アルコールの場合は変性により水酸基を生じる変性剤を用いて変性された変成アルコールをアクリレート化したものであり、多価アルコールの場合は多価アルコールの水酸基の一部を水酸基と反応しうる変性剤（水酸基を有していても良い）で変成されたアルコールをアクリレート化したものである。変性剤としてはブチロラクトン、カプロラクトン、エピクロヒドリン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、C1～C6の脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、C1～C6の脂肪族カルボン酸、安息香酸、フタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-クロロ安息香酸等の芳香族カルボン酸類、ラク

トアルデヒド、タータロアルデヒド、シトロアルデヒド、ヒドロキシシバリルアルデヒド等の水酸基を有する脂肪族アルデヒド類、乳酸、酒石酸、クエン酸、ヒドロキシシバリン酸等の水酸基を有する脂肪族カルボン酸類が挙げられ、好ましくはカプロラクトン、エピクロヒドリン、ヒドロキシシバリルアルデヒド、ヒドロキシシバリン酸、エチレンオキサイドで変性された変性アクリレート系樹脂であり、更に好ましくは25℃でのE型粘度計による粘度が50 cps以下のカプロラクトン、エピクロヒドリン、ヒドロキシシバリルアルデヒド、ヒドロキシシバリン酸、エチレンオキサイドで変成された変性アクリレート系樹脂であり、例えば、カプロラクトン変性2-ヒドロキシアクリレート、ヒドロキシシバリン酸変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、2-(2-(エチルオキシ)エチルオキシ)エチルアクリレートが挙げられ、カプロラクトン変性2-ヒドロキシアクリレート、ヒドロキシシバリン酸変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、2-(2-(エチルオキシ)エチルオキシ)エチルアクリレートが好ましい。

20 【0019】分子内に環状構造を有するアクリレート類とそれ以外のアクリレート類は、基材、特にアルミニウム製の基材との密着性を考慮すると、両者を混合して使用することが好ましく、その混合割合は、前者が50～95重量%で後者が5～50重量%、より好ましくは前者が60～90重量%で後者が10～40重量%、更に好ましくは前者が70～85重量%で後者が15～30重量%程度である。

30 【0020】上記のエネルギー硬化性樹脂として、25℃でのE型粘度計による粘度が50 cps以下の樹脂を使用する場合、25℃でのE型粘度計による粘度が50 cps以上の各種アクリレート類、各種オリゴマー類又はエポキシ樹脂を、液状組成物のスプレー塗装性に影響を与えない程度に添加することにより密着性、硬化性をより向上させることが出来る。25℃でのE型粘度計による粘度が50 cps以上の各種アクリレート類としては、例えばジシクロペンタニル環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環の一種、又は二種以上を有するアクリレート系樹脂、カプロラクトン変成アクリレート系樹脂、エピクロヒドリン変性アクリレート系樹脂、ヒドロキシシバリルアルデヒド変性アクリレート系樹脂、ヒドロキシシバリン酸変性アクリレート系樹脂、エチレンオキサイド変性アクリレート系樹脂、モノアクリレート系樹脂、ジ又はトリグリコールのアクリレート系樹脂等のアクリレート系樹脂があげられ、好ましいものとしてはエピクロヒドリン変性1,6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールアロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールアロパントリアクリレート、5-エチル-

9

2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサジエチル酸エステル等が挙げられる。

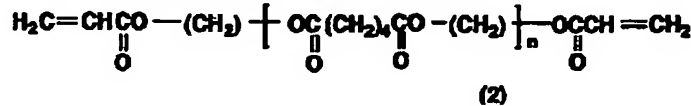
【0021】オリゴマー類としてはエポキシ化大豆油アクリレート、各種ビスフェノールA型エポキシ樹脂をベ

10

\*ースとしたアクリレート、エポキシ化アミノ油アクリレート、変成ビスフェノールAジアクリレート等のエポキシアクリレートオリゴマー類、下記式(2)

【0022】

【化3】

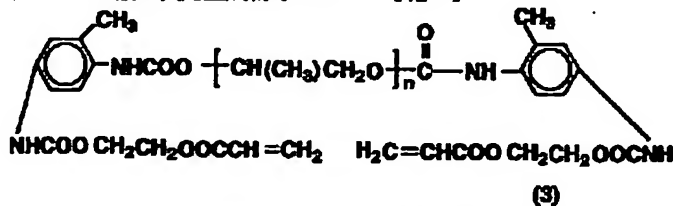


【0023】(式中、nは平均値で1~10の数である。)に示されるような2塩基酸と脂肪族ジオールをベースとしたポリエステルとアクリル酸の反応生成物等の※

10※ポリエステルアクリレートオリゴマー類、下記式(3)

【0024】

【化4】



【0025】(式中、nは平均値で1~10の数である。)に示されるようなポリオール又はポリエステルをベースとして脂肪族又は芳香族イソシアナートとの反応により得られる脂肪族又は芳香族ウレタンアクリレート等が挙げられる。これらオリゴマー類の添加量は組成物のE型粘度計での粘度が60度℃で20cps以下になるように配合すればよいが、通常樹脂全量に対し20重量%以下、好ましくは15重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。

【0026】カチオン重合型樹脂としては、例えば上記のアクリレート類、又その他にエポキシ樹脂類が用いられる。エポキシ樹脂としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールC、4,4'-チオジフェノール、4,4'-ビフェニルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、ピロガロール、レゾルシン、ベンゼントリオール類、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4'-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、上記フェノール類、クレゾール類、ナフトール類、フェニレン骨格、トリレン骨格、キシリレン骨格、ナフタレン骨格等の芳香族骨格又は置換基としてジシクロペンタジエン等の脂環式骨格を持つフェノール類からなるノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂はカチオン重合す★50

★る際の添加剤として用いられ、アクリレート類と混合して用いても良い。

【0027】本発明の液状組成物においては、硬化のためのエネルギー線として、例えば紫外線を使用する場合は光重合開始剤の使用が好ましい。その様な光重合開始剤としてはラジカル重合型樹脂にはチオキサントン系、アントラキノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アミン系等の公知の光重合開始剤が、又、カチオン重合型樹脂には芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、メタロセン化合物等の公知の光重合開始剤が用いられる。これらの光重合開始剤は単独で用いても、或いは2種以上を混合して用いても良い。又、硬化を行うに当たりカチオン重合型の樹脂を用いた場合、硬化を更に完全にするために80~170℃の範囲で、特に好ましくは100~150℃の範囲で加熱することが望ましい。加熱時間は、その温度により異なるが、通常5~30分間である。

【0028】本発明で用いられるロイコ染料としては、例えば式(1)で表されるロイコ染料や2,2-ビス(4-(6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ(フタリド-3,9'-キサンテン)-2'-イルアミノ)フェニル)プロパン(商品名:パピロールSD-120;昭和電工(株)製)等が挙げられる。式(1)において、R1、R2におけるC1~C4アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ter-ブチル基があげられ、Xのハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。又、nが2のときXは同一でも異なっても良い。(1)で表されるロイコ染料としては、例えば3-ジエチルアミノ-7-フルオロアニリノフルオラン、3-ジブチル



## 11

アミノ-7-*o*-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-*p*-フルオロアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-*p*-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-*o*-クロロアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-*o*-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-*p*-クロロアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-*p*-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-*p*-クロロ-*o*-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-*p*-フルオロ-*o*-クロロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-*p*-クロロ-*o*-フルオロアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-*p*-フルオロ-*o*-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-2', 4'-ジクロロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-2', 4'-ジクロロアニリノフルオラン等が挙げられる。

【0029】ロイコ染料の使用量は、少なすぎると鮮明なマークが得られず、又、多すぎてもマークの鮮明性に差が無くコスト的に無駄であることから、エネルギー線硬化性樹脂に対して好ましくは約5~30重量%、より好ましくは約7~20重量%更に好ましくは約8~15重量%程度がよい。又、金属基板、特にアルミニウムの金属光沢を維持した透明塗膜を与えるロイコ染料としては、例えば3-ジエチルアミノ-7-*o*-フルオロアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-*o*-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-*o*-クロロアニリノフルオラン及び3-ジブチルアミノ-7-*o*-クロロアニリノフルオランが特に優れる。

【0030】本発明で使用する顕色剤としては、例えば4, 4'-スルフォニルジフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-スルフォニルジフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラブromo-4, 4'-スルフォニルジフェノール、2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルフォニルジフェノール等のビスフェノールS系顕色剤、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノール等のスルフォニルフェノール系顕色剤、ビス-(*p*-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス-(*p*-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール等のビスフェノールA系顕色剤、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル等のビフェノール系顕色剤、*p*-オクチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*p*-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシフタル酸、5-ヒドロキシフタル酸、3, 5'-ジ-*tert*-ブチルサリチル酸、サリチル酸、 $\beta$ -ヒドロキシナフタレンカルボン酸ベンジル等のフェノール系芳香族カルボン酸誘導体及びフェノール系芳香族カルボン酸の多価金属塩が挙げられる。

【0031】顕色剤の使用量はエネルギー線硬化性樹脂

## 12

に対して好ましくは約5~30重量%、より好ましくは約7~20重量%、更に好ましくは約8~15重量%程度である。又金属基板、特にアルミニウムの金属光沢を維持した透明塗膜を与える顕色剤としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス-(*p*-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-スルフォニルジフェノール、2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルフォニルジフェノール、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノールがあげられ、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノール、2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルフォニルジフェノール及び4, 4'-スルフォニルジフェノールが特に優れる。

【0032】本発明の液状組成物中の上記各成分の割合は、ロイコ染料が好ましくは2~20重量%、より好ましくは4~15重量%、更に好ましくは6~12重量%、顕色剤が好ましくは2~20重量%、より好ましくは4~15重量%、更に好ましくは6~12重量%、エネルギー線硬化性樹脂の割合が好ましくは45~96重量%、より好ましくは58~92重量%、更に好ましくは60~88重量%の範囲である。又、硬化のためのエネルギー線として、例えば紫外線を使用する場合はさらに光重合開始剤を好ましくは2~15重量%、より好ましくは4~15重量%、更に好ましくは6~10重量%の範囲である。

【0033】本発明の液状組成物には、必要に応じてその他の添加剤等を加えることが出来る。使用しうるその他の添加剤の例としては、発色感度を上げるための増感剤の他、充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤等のエネルギー線硬化性のコーティングで通常用いられる材料が挙げられる。増感剤としては例えばステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ミツロウ、セラックロウ等の動物性ワックス類、カルナウバワックスなどの植物性ワックス類、モンタンワックス等の鉱物性ワックス類、パラフィンワックス、石油ワックス、高級脂肪酸エステル、塩素化パラフィン、合成パラフィン、アセト酢酸アニリド類、ジメチルテレフタレート、ジフェニルフタレート等のカルボン酸エステル類、ベンゼンスルホン酸アニリド等のスルホン酸アミド類、*p*-トルエンスルホン酸フェニルエステルなどのスルホン酸エステル類、ビス4-(4-アリルオキシフェニル)スルホン、ビス4-(4-ベンチルオキシフェニル)スルホン等のジフェニルスルホン類、1-ベンジルオキシナフタレン、2-ベンゾイルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、N-ステアリル尿素誘導体、4-アセチルアセトフェノン、オクタデカン-2, 17-ジオン等のジケトン化合物が用いられる。その使用量は、顕色剤1重量部に対して通常0.5~2重量部の範囲で用いられる。

【0034】本発明で用いることの出来る充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、マイカ、珪酸カルシウム、クレー、タルク、ガラス繊維等の無機充填剤、及び、ポリエチレン、ポリアミド、エポキシ樹脂、グアナミン樹脂等の有機系充填剤が挙げられる。又、用いる着色剤の例としてはフクロシアニン、モノアゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバントロン、ベリノン、ベリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン、又はメチン型の各種有機色素、カーボンブラック、酸化チタン、硫酸鉛、酸化亜鉛、鉄黒、クロムエロー、ジンクエロー、クロムバーミリオン、弁柄、コバルト紫、群青、紺青、クロムグリーン、コバルトグリーン等の無機顔料が挙げられる。その使用量は60℃でのE型粘度計での粘度が20cps以下になるように用いられ、通常充填剤が全固形分中の30%以下になるように、又、着色剤の場合はマークの鮮明性に影響を与えない範囲、通常は全固形分中の1w/w%以下の割合で用いられる。

【0035】本発明では、エネルギー線硬化性樹脂、ロイコ染料及び必要に応じて光開始剤、充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤等を3本ロール等の攪拌装置を使用して、好ましくは15～30℃の温度で混合して調製された「ロイコ染料インキ」、とエネルギー線硬化性樹脂、顕色剤及び必要に応じて光開始剤、充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤等を3本ロール等の分散装置を使用して、好ましくは15～30℃の温度で混合して調製された「顕色剤インキ」、とからなり、使用時に両者を均一に混合して本発明の液状組成物を得、これをレーザーマーキング剤として使用に供する。又、上記インキを製造する際、光開始剤のみをエネルギー線硬化性樹脂に溶解して「光開始剤インキ」とし、光開始剤を抜いた「ロイコ染料インキ」、「顕色剤インキ」の3種のインキとして用いても良い。尚、本発明で使用する各成分のうち、固体として存在するものの粒径は好ましくは20μm以下、より好ましくは15μm以下程度である。

【0036】本発明のレーザーマーキング用物品は、物品の表面に上記の液状組成物の硬化皮膜を有する物品である。物品としては、例えば瓶、キャップ、カード、ラベル類又は缶があげられる。物品の表面上に存在する上記の液状組成物（レーザーマーキング用組成物）の硬化皮膜の膜厚は3～50μm、好ましくは4～30μm、さらに好ましくは5～20μm程度である。物品の材質としては、例えばアルミニウム等の金属が好適である。

【0037】本発明のレーザーマーキング用物品を製造するには、物品の表面にスプレー塗装方法等の方法により上記のレーザーマーキング用組成物を塗布した後、該塗布面にレーザー以外のエネルギー線を照射し、該組成物を硬化させればよい。エネルギー線としては、例えば

赤外線、可視光線、紫外線、電子線等、好ましくは紫外線又は電子線があげられる。

【0038】スプレー塗装はインキを圧力下、ノズルを通すことにより直径が数百μm以下の霧滴に換えて、その霧滴を基板に吹き付け塗装する方法である。霧滴化の方法としては圧縮空気を用いる方法、又インキ自体を圧力ポンプで圧縮して霧滴化する二通りの方法があるが本発明の場合はいずれの方式も取ることが可能である。本発明の3～50μmの均一な薄膜を得る為にはスプレーすることにより得られる霧滴の直径が0.5μm～数百μm、好ましくは1μm～100μm、更に好ましくは2μm～80μmである。このように小さな霧滴を得るためにはインキの粘度が最も大きな要因を占めており、インキの粘度が低いほど小さな霧滴が得られる。インキの粘度としては60℃でのE型粘度計での粘度が20cps以下、好ましくは50℃でのE型粘度計での粘度が20cps以下、更に好ましくは40℃でのE型粘度計での粘度が20cps以下である。又、本発明のインキは低粘度であるため、低粘度が要求されるグラビア印刷にも適性を有する。尚、ここでいうE型粘度計は、インキ中で円板や筒、コーンプレートなどを回転させたときに生じる抵抗を、加える力と回転速度の関係で捉えて、粘度や降伏値を算出する回転粘度計の一種であり、比較的少量の試料で測定可能なことから一般に良く用いられているものである。

【0039】本発明のレーザーマーキング方法を実施するには、例えば次の様にすればよい。即ち、本発明の液状組成物（マーキング剤）を、マークを施すべき成形物（物品）の表面にスプレー塗装法により硬化後の膜厚が3～50μmの膜厚になるように塗布し、レーザー以外のエネルギー線を照射して硬化させ、該塗装物の表面にレーザーを照射することにより鮮明なコントラストの黒色マーキングが得られる。照射するレーザーとしては、例えば照射部分のエネルギー密度が0.5～6J/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.5～5.0J/cm<sup>2</sup>、より好ましくは1.0～4.0J/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは1.2～3.5J/cm<sup>2</sup>となるようにしたパルス型レーザー、出力が5～100ワット以下、好ましくは10～90ワット以下、更に好ましくは15～80ワット以下のスキャニング型レーザーが好ましい。用いるレーザーとしては、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー等が挙げられるが、赤外線レーザー、特にTEA型炭酸ガスレーザー等の遠赤外線レーザーが好ましい。

【0040】成形物の材質（基材）としては、例えばアルミニウムや鉄等の金属板、蒸着紙、コート紙、合成紙等の紙類、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等を素材としたプラスチックフィルム、これらのプラスチックやアクリル樹脂やABS樹脂等の通常使用されるプラスチックを素材としたプラ

スチック板が挙げられるが、アルミニウムが好ましい。本発明の物品としては、レーザーによりマークを付与したいものであれば特に制限はなく、例えば、金属製の缶等の食品や医薬品等の各種容器、容器類のキャップ類等やシート、包装シート、包装用フィルム、カード、ラベル、瓶等があげられ、その表面にメーカー名、内容表示、製造年月日、ロットナンバー等を表示するのに用いられる。

【0041】本発明により、溶剤や分散剤を使わなくてもスプレー塗装、グラビア印刷に適した低粘度のエネルギー線硬化型レーザーマーキング用液状組成物が得られ、この液状組成物の硬化皮膜は地カブリが小さく、基材に対する密着性が良好でレーザー光の照射により照射部分が鮮明な黒色に発色し、しかも堅牢性に優れるという特徴を発揮する。

【0042】次に参考例、実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの参考例、実施例のみに限定されるものではない。尚、参考例、実施例において部は重量部を意味する。

#### 【0043】参考例1

イソボルニルアクリレート 55部、3-ジエチルアミノ-7- $\alpha$ -フルオロアニリノフルオラン 30部を3本ロールミルで2回処理して均一に混合し「ロイコ染料インキA」を得る。

#### 【0044】参考例2

ジシクロペンタニルアクリレート 55部、3-ジエチルアミノ-7- $\alpha$ -フルオロアニリノフルオラン 30部を3本ロールミルで2回処理して均一に混合し「ロイコ染料インキB」を得る。

#### 【0045】参考例3

イソボルニルアクリレート 55部、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノール 30部を3本ロールミルで2回処理して均一に混合し「顕色剤インキC」を得る。

#### 【0046】参考例4

ジシクロペンタニルアクリレート 55部、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノール 30部を3本ロールミルで2回処理して均一に混合し「顕色剤インキD」を得る。

#### 【0047】参考例5

イソボルニルアクリレート 40部にイルガキュアー184 (チバガイギー製光重合開始剤) 5部、イルガキュアー907 (チバガイギー製光重合開始剤) 2部、メトキノ 0.3部を80℃で溶解した後25℃に冷却して「光重合開始剤インキE」を得る。

#### 【0048】参考例6

ジシクロペンタニルアクリレート 40部にイルガキュアー184 5部、イルガキュアー907 2部、メトキノ 0.3部を80℃で溶解した後25℃に冷却して「光重合開始剤インキF」を得る。

#### 【0049】参考例7

イソボルニルアクリレート 25部、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノール 30部を3本ロールミルで2回処理して均一に混合し「顕色剤インキN」を得る。

#### 【0050】参考例8

イソボルニルアクリレート 30部にイルガキュアー184 10部、メトキノ 0.3部を80℃で溶解した後25℃に冷却して「光重合開始剤インキO」を得る。

#### 【0051】実施例1～10及び15～19

表1に示す組成比で前記の各「ロイコ染料インキ」、「顕色剤インキ」、「光重合開始剤インキ」を混合して本発明の液状組成物とした。これらの液状組成物は表2に示すように60℃でのE型粘度計(型名: DVR-E 2; 東京計器(株)製)による粘度は全て20cps以下であった。これらの液状組成物を本発明のマーキング剤としてノードソン社製エアレススプレーコーター(クロスカットノズルタイプ: 06/16" スプレー時間: 50msec)でアルミニウム基板に塗装したところ、該マーキング剤(インキ)の霧滴化は良好であり、均一な塗膜の塗装品が得られた。これを高圧水銀灯で紫外線照射して該マーキング剤を硬化させ、硬化後の膜厚が10～15 $\mu$ mの試験片を得た。この試験片に、パルス型炭酸ガスレーザー照射機(レーザーテクニクス製、BLAZAR6000)を用いて、レーザー光を照射(エネルギー密度3.0J/cm<sup>2</sup>)したところ鮮明な黒色マークが得られた。このマーキングされた試験片の発色濃度、耐水性、耐熱水性試験、密着性試験の結果を表2に示す。又、このマーキング剤の地カブリの程度を見るため白色ポリエチレンテレフタレートフィルム上に本発明のマーキング組成物をバーコーターNo.7で塗布し高圧水銀灯で紫外線照射して該マーキング剤を硬化させ評価用の試験片を得た。結果を表2に示す。

#### 【0052】実施例11～14及び20～21

表1に示す組成比で前記の各「ロイコ染料インキ」、「顕色剤インキ」を混合して本発明の液状組成物とした。これらの液状組成物は表2に示すように60℃でのE型粘度計による粘度は全て20cps以下であった。これらの液状組成物を本発明のマーキング剤としてノードソン社製エアレススプレーコーター(クロスカットノズルタイプ: 06/16" スプレー時間: 50msec)でアルミニウム基板に塗装したところ、該マーキング剤(インキ)の霧滴化は良好であり、均一な塗膜の塗装品が得られた。これに6メガラッドの電子線(岩崎電気(株)製CB175/15/180L)を照射して該マーキング剤を硬化させ、硬化後の膜厚が10～15 $\mu$ mの試験片を得た。この試験片に、同様にレーザー光を照射(エネルギー密度3.0J/cm<sup>2</sup>)したところ鮮明な黒色マークが得られた。このマーキングされた試験

17

片の発色濃度、耐水性、耐熱水性試験、密着性試験の結果を表2に示す。又、このマーキング剤の地カプリの程度を見るため白色ポリエチレンテレフタレートフィルム上に本発明のマーキング剤をバーコーターNo.7で塗布し6メガラッドの電子線を照射して該マーキング剤を硬化させ評価用の試験片を得た。結果を表2に示す。

【0053】比較例1(WO 96/00262 実施例1)

エポキシアクリレート(KAYARAD R-011 日本化薬製)60部、トリメチロールアロパントリアクリレート 40部、イルガキュア-184 3部、メトキノン0.3部、2,4-ジエチルチオキサントン0.3部、流動調節剤(商品名:モダフロー;モンサントケミカル製)0.1部及び3-ジエチルアミノ-7-オ-フルオロアニリノフルオラン 30部を3本ロールミルで2回処理して均一に混合し「比較ロイコ染料インキ」を得た。又、3-ジエチルアミノ-7-オ-フルオロアニリノフルオランのかわりにビス-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンを使用した以外は比較ロイコ染料インキと同様にして「比較顕色剤インキ」を得た。次いで両者を1:1の割合で均一に混合し比較例1の試料とした。この試料のE型粘度計による粘度は25℃で2000cps、60℃で130cpsであった。本試料は粘度が高く、スプレー塗装をすることができないため、アルミニウム基板にバーコーターNo.7で塗布しこれを高圧水銀灯で紫外線照射して該試料液を硬化\*

18

\*させ、硬化後の膜厚が20μmの試験片を得た。この試験片に、パルス型炭酸ガスレーザー照射機(レーザーテクニクス製、BLAZAR6000)を用いて、レーザー光を照射(エネルギー密度3.0J/cm<sup>2</sup>)したところ鮮明な黒色マークを得た。このマーキングされた試験片の発色濃度、耐水性、耐熱水性試験、密着性試験の結果を表2に示す。又、地カプリの程度を見るため白色ポリエチレンテレフタレートフィルム上にこの試料液をバーコーターNo.7で塗布し高圧水銀灯で紫外線照射して該試料液を硬化させ評価用の試験片を得た。結果を表2に示す。

【0054】尚、表1中の数字は重量部を、又A~F及びN、Oは上記参考例1~8のインキを、G~M及びPは下記アクリレート類を意味する。

G:ペンタエリスリトールトリアクリレート

H:ポリエチレングリコール400トリアクリレート

I:トリメチロールアロパントリアクリレート

J:エピクロヒドリン変性1,6-ヘキサジオールジアクリレート

K:ビスフェノールAエポキシ樹脂アクリレート

L:イソボルニルアクリレート

M:ジシクロペンタニルアクリレート

P:トリアロピレングリコールジアクリレート

【0055】

【表1】

表1

実施例	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	85	85	94.6		10											
2	85	85	94.6				10									
3	85	85	94.6					10								
4	85	85	94.6						10							
5	85	85	94.6							10						
6		85	85	94.6	10											
7		85	85	94.6		10										
8		85	85	94.6			10									
9		85	85	94.6				10								
10		85	85	94.6					10							
11	85	85						10	100							
12	85	85						10		100						
13		85	85			10					100					
14							10				100					
15	85					10				30	55	80.6	20			
16	85					20					55	80.6	40			
17	85							10		30	55	80.6	20			
18	85								10	30	55	80.6	20			
19	85					30				30	55	80.6				
20	85					10				90	55		20			
21	85					20				60	55		40			

【0056】

※ ※【表2】

表2

19				20			
実施例	粘度	地被り	透明性	発色濃度	耐水性	耐熱水性	密着性
1	11	0.10	○	0.72	0.70	0.65	○
2	15	0.10	○	0.76	0.73	0.63	○
3	13	0.10	○	0.75	0.74	0.67	○
4	11	0.10	○	0.76	0.76	0.66	○
5	20	0.10	○	0.73	0.72	0.67	○
6	15	0.10	○	0.72	0.70	0.65	○
7	18	0.10	○	0.74	0.73	0.68	○
8	17	0.10	○	0.78	0.78	0.69	○
9	15	0.01	○	0.76	0.73	0.65	○
10	20	0.09	○	0.75	0.75	0.70	○
11	10	0.09	○	0.76	0.76	0.74	○
12	10	0.10	○	0.76	0.73	0.73	○
13	13	0.10	○	0.77	0.75	0.74	○
14	13	0.10	○	0.77	0.76	0.75	○
15	11	0.10	○	0.72	0.70	0.65	○
16	15	0.10	○	0.76	0.73	0.63	○
17	13	0.10	○	0.75	0.74	0.67	○
18	11	0.10	○	0.76	0.76	0.66	○
19	20	0.10	○	0.73	0.72	0.67	○
20	10	0.10	○	0.72	0.70	0.65	○
21	12	0.11	○	0.72	0.71	0.66	○
比較例1	130	0.13	○	1.30	1.30	1.20	×

【0057】表2の評価項目は下記の評価法により測定した。

(1) 粘度：60℃でのE型粘度計による測定値(cps)

(2) 地かぶり：地カブリ測定用ポリエチレンテレフレートフィルム試験片をマクベス反射濃度計RD-914型で測定した発色濃度値

(3) 透明性：アルミニウム試験片の金属色が維持されているかどうかを目視判定した。

○：塗膜が透明でアルミニウム下地が明瞭に確認できる。

△：塗膜が半透明でアルミニウム下地の金属色がなんとか見える。

×：塗膜が乳白色でアルミニウム下地の金属色が全く見えない。

(4) 発色濃度：試験片のマーキング部分をマクベス反射濃度計RD-914型で測定した発色濃度値

(5) 耐水性：マーキングした試験片を5℃の冷水に1週間浸漬した後マーク部を上記マクベス反射濃度計で測定した発色濃度値

(6) 耐熱水性：マーキングした試験片を63℃の温水に1時間浸漬した後マーク部を上記マクベス反射濃度計で測定した発色濃度値

(7) 密着性：試験片上の塗膜を貫通して、アルミ基板\*

\*に達する切り傷を基盤目状に付け、この基盤目の上に粘着テープをはり、剥がした後の塗膜の付着状態を目視判定した。

○：切り傷の交点にわずかな剥がれがあるが、正方形の一目一目に剥がれない。

△：切り傷の交点に剥がれがあつて、欠損部の面積が全正方形の面積の20～30%。

×：完全に塗膜が剥がれる。

【0058】表2のデータより、本発明の液状組成物は粘度が低く、その硬化皮膜は地カブリが小さく透明性及び密着性に優れ、且つ、発色性、耐水性、耐熱水性に優れることが判る。又、表2の実施例のデータと比較例1のデータの対比から、本発明の液状組成物は比較例1のものよりも粘度が低く、その硬化皮膜は比較例1のものよりも密着性に優れることが判る。

【0059】

40 【発明の効果】本発明により、溶剤や分散剤を使わなくてもスプレー塗装、グラビア印刷に適した低粘度のエネルギー線硬化型レーザーマーキング用液状組成物が得られ、この液状組成物の硬化皮膜は地カブリが小さく、基材に対する密着性が良好でレーザーの照射により照射部分が鮮明な黒色に発色し、しかも堅牢性に優れるという特徴を発揮する。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/18	N L E		C 08 G 59/40	N K F
59/40	N K F		C 08 K 5/17	
C 08 K 5/17			C 08 L 33/06	L H X
C 08 L 33/06	L H X		101/00	K A Y
101/00	K A Y		C 08 F 2/46	M D H
// C 08 F 2/46	M D H		B 4 1 M 5/18	Q
				1 0 4
				1 0 5
				1 0 8

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is suitable for spray coating, and relates to the goods for liquefied constituent and laser marking, its manufacture approach, and the laser marking approach for the exposure of a laser beam to give a clear black mark on the surface of goods.

[0002]

[Description of the Prior Art] In carrying out marking of alphabetic characters and notations, such as a manufacture name, a goods name, the date of manufacture, and a lot number, in recent years to front faces, such as a cap of various containers, such as housing of electrical parts, such as electronic parts, such as IC, a resistor, a capacitor, and an inductor, a relay, SUWITCHI, a connector, and a printed circuit board, and an electric product, autoparts, a machine part, a cable, a sheet, a package sheet, a card, food, or drugs and containers, and a label, the print processes using marking ink or the marking method with ink jet have spread. However, these approaches have problems, such as environmental pollution by using maintenance of that the process which results in desiccation of ink from printing takes long duration, the difficulty of marking to detailed components, and printing quality, the complicatedness of management, cost quantity, and a solvent, and the rationalization is desired.

[0003] In order to rationalize marking recently, direct laser light is irradiated on front faces, such as components, and the laser marking approach which etches surface [ a part of ] by the pyrolysis or evaporation, and carries out marking came to be performed. However, in this marking approach, since the quality of the material of the components by which marking should be carried out is various, clear marking cannot be performed depending on the quality of the material, or, in the case of the colored ingredient, it has the trouble that a clear mark is difficult to get.

[0004] As an approach of solving the above-mentioned trouble, although marking, such as an electron, an electrical part, housing, and a package, is performed, the approach of etching this resin by the back laser light applied the energy-line hardenability resin in which laser marking is possible, and the front face was made to harden, and carrying out marking is learned. It has the advantage that this approach can be managed with a short-time process, and marking to a detailed article is possible for it, and good marking is obtained. However, it has the fault that the mark obtained depending on what carries out marking will disappear by adhesion of an oil etc. Furthermore, in the case of colored and the ink which colors black especially, heavy-metal content compounds, such as lead, are conventionally used as a color coupler with laser, but there are a problem of the environmental pollution by heavy metal and a problem that a mark is not clear. Although the system using the leuco color and developer which are used for the charge of thermal recording material can be considered as what is colored black without using the heavy metal which produces environmental pollution, if an above-mentioned leuco color and an above-mentioned developer are used for energy-line hardenability resin, it has the fault of coloring gradually also in the condition of laser non-irradiation (it being called ground fogging). In order to solve this trouble, the solubility in 25 degrees C [ as opposed to toluene in us ] finds out using the leuco color not more than 5 w/v%, and patent application has already been carried out (WO 96/00262).

[0005] On the other hand, in the case of the ink corresponding to laser marking using energy-line hardenability resin, it is usually applied by technique, such as putt printing, offset printing, or screen-stencil, and the viscosity required of it is in the range of hyperviscosity called thousands - 10,000cps of numbers with E mold viscometer in order to give a printability and the adhesion to a substrate. However, when printing and applying to the goods produced very much at high speed, the methods of application, such as spray painting or gravure, are convenient, but the viscosity required of it has the problem that the adhesion to a substrate, especially a metal falls that it is easy to carry out ground fogging, when the energy-line hardenability resin which the viscosity of 50cps or less is generally required with E mold viscometer, and gives such hypoviscosity is used. Moreover, although it is possible to dilute with a solvent the ink used by putt printing, offset printing, or screen-stencil, and to measure hypoviscosity-ization, there is a problem of the air pollution by diffusion into that the process which volatilizes a solvent in this case is the need at an excess, and the atmospheric air of a solvent.

[0006]

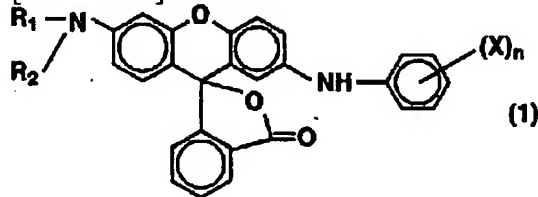
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at development of the marking constituent which is excellent in spray painting or gravure fitness with a non-solvent system, and whose ground fogging is small and is excellent in the adhesion to a base material, thermal resistance, a water resisting property, resistance to moist heat, and color enhancement.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons result in this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that a technical problem which was described above should be solved. Namely, this invention contains (1) energy-line hardenability resin, a leuco color, and a developer. The liquefied constituent whose viscosity in 60-degree C E mold viscometer is 20cps or less, (2) The liquefied constituent of (1) whose energy-line hardenability resin is resin which does not have proton emission nature, (3) The resin which does not have proton emission nature becomes intramolecular from the acrylate system resin which has cyclic structure, and the other energy-line hardenability resin. The liquefied constituent of (2) whose viscosity of the resin of the either or both sides is 50cps or less in the value by 25-degree C E mold viscometer, (4) The liquefied constituent of (3) whose acrylate system resin which has cyclic structure in intramolecular is acrylate system resin which has an annular aliphatic series radical, (5) The liquefied constituent of (4) whose acrylate system resin which has an annular aliphatic series radical is acrylate system resin which has a dicyclopentanil ring or an iso BORUNEN ring, (6) The liquefied constituent of (4) whose acrylate system resin which has an annular aliphatic series radical is dicyclopentanil acrylate or isobornyl acrylate, (7) The liquefied constituent of (3) thru/or (6) and (8) leuco colors whose content of the acrylate resin which has cyclic structure in intramolecular is 50 - 95 % of the weight in the resin which does not have proton emission nature are a formula (1).

[0008]

[Formula 2]



[0009] (R1 and R2 express C1 - C4 alkyl group among a formula (1), X expresses a halogen atom, respectively, and n expresses the integer of 1 or 2.) Here when n is 2, even if X is the same, it may differ. (1) thru/or (7) liquefied constituents which is a fluoran compound [ which is expressed ] or 2, and 2-bis(4-(6'-(N-cyclohexyl-N-methylamino)-3'-methyl SUPIRO (phthalide -3, 9'-xanthene) -2'-ylamino) phenyl) propane, (9) A developer The bisphenol A system developer, a biphenol system developer, (1) thru/or (8) liquefied constituents which is a bisphenol S system developer or a sulfonyl phenol system developer, (10) A developer 4 and 4'-isopropylidene diphenol, 1, and 1-screw-(p-hydroxyphenyl) cyclohexane, - JIHIRODOKISHI biphenyl, and 4 and 4'4, 4'-sulfonyldiphenol, A kind of the developer



which are 2, 2'-diaryl -4, 4'-sulfonyldiphenol, and 4-(4'-isopropoxy phenyl) sulfonyl phenol, Or the goods for laser marking which have the hardening coat of the liquefied constituent of (1) thru/or (10) on the front face of the liquefied constituent of (1) thru/or (9) using two or more sorts, and (11) goods, (12) (11) or the goods for laser marking of (12), [0010] whose quality of the material of the goods for laser marking of (11) whose goods are a bottle, a cap, a card, labels, or a can, and (13) goods is aluminum) (14) (11) thru/or (13) goods for laser marking whose thickness of a hardening coat is 3-50 micrometers, The manufacturing method of the goods for laser marking characterized by irradiating energy lines other than laser after applying the liquefied constituent of (15), (1), or (10) on the surface of goods by the spray painting approach, (16) The manufacturing method of the goods for laser marking of (15) characterized by an energy line being ultraviolet rays or an electron ray, The laser marking approach characterized by irradiating laser at the hardening coat layer formed in the front face of the goods of (17), (11), or (14), (18) The (17) laser marking approaches that laser is infrared laser, (19) -- the energy density of (17) or the laser marking approach of (18) infrared laser is far-infrared laser, and (20) laser radiation sections -- 0.5 - 6 J/cm<sup>2</sup> it is -- it is related with the laser marking approach of of (17) thru/or (19).

[0011]

[Embodiment of the Invention] The liquefied constituent of this invention contains energy-line hardenability resin, a leuco color, and a developer, and the viscosity in 60-degree C E mold viscometer is 20cps or less. Especially this liquefied constituent fits a spray painting application.

[0012] Although the energy-line hardenability resin used by this invention is the resin which can be hardened with energy lines, such as infrared radiation, a visible ray, ultraviolet rays, and an electron ray, and resin which can be preferably hardened with ultraviolet rays or an electron ray and the resin of a radical polymerization mold or a cationic polymerization mold is mentioned, a radical polymerization mold is desirable. Moreover, although any are sufficient as long as the viscosity in 60-degree C E mold viscometer gives the viscosity of 20cps or less and does not dissolve a leuco color as two or more sorts of mixed resin as independent resin when it mixes with a leuco color and a developer as this resin, the resin which does not have proton emission nature is desirable from the point of coloring stability. Furthermore, it is mixed resin of the acrylate system resin (preferably monoacrylate system resin) which has cyclic structure in intramolecular as this resin, and the other energy-line hardenability resin, and that whose viscosity of the resin of the either or both sides is 50cps or less in the value by 25-degree C E mold viscometer is desirable from the point of adhesion with a base material. The latter is [ the former ] more desirable five to 50% of the weight at 50 - 95 % of the weight, and, for the latter, the former is [ the former / the latter of the mixed rate ] about 15 - 30 % of the weight at 70 - 85 % of the weight still more preferably ten to 40% of the weight in 60 - 90 % of the weight.

[0013] The radical polymerization mold resin used by this invention is classified into the acrylate which has cyclic structure in intramolecular, and the other acrylate. As the other acrylate, the monoacrylate of various alcohol, diacrylate, thoria chestnut rates, and the acrylate of conversion alcohol are raised, for example.

[0014] As acrylate which has cyclic structure in intramolecular For example, a dicyclopentanil ring, a JISHIKURO pentenyl ring, an iso BORUNEN ring, The acrylate which has annular aliphatic series radicals, such as a cyclohexane ring and a cyclohexene ring The acrylate which has the heterocyclic-like radical of non-aromatic compound nature, such as a morpholine ring, a piperidine ring, a piperazine ring, an imidazoline ring, and an imidazolidine ring The acrylate which has aromatic series radicals, such as the benzene ring, a naphthalene ring, a pyrimidine ring, a furan ring, an imidazole ring, a pyridine ring, a picoline ring, a quinazoline ring, a KINAZO lysine ring, an anthracene ring, and a fluorene ring, is mentioned.

[0015] The acrylate which has cyclic structure in such intramoleculars Preferably A dicyclopentanil ring, a JISHIKURO pentenyl ring, an iso BORUNEN ring, It is acrylate which has a morpholine ring, the benzene ring, and a cyclohexane ring. The viscosity by 25-degree C E mold viscometer preferably Furthermore, acrylate 50cps or less On the acrylate and the concrete target which have especially an annular aliphatic series radical, dicyclopentanil monoacrylate, Dicyclopentanil mono-methacrylate,

dicyclopentanil diacrylate, Dicyclopentanil dimethacrylate, dicyclopentenyl oxy-ethyl acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl methacrylate, isobornyl acrylate, Isobornyl methacrylate, phenoxy diethylene-glycol methacrylate, Morpholine acrylate, morpholine methacrylate, etc. are mentioned to the acrylate and the concrete target which have the heterocyclic-like radical of cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, or non-aromatic compound nature. moreover, as acrylate which has cyclic structure in intramolecular, considering adhesion with a base material The monoacrylate which has an annular aliphatic series radical is desirable. As an annular aliphatic series radical A dicyclopentanil ring, On an iso BORUNEN ring and a concrete target, dicyclopentanil monoacrylate, Dicyclopentanil mono-methacrylate, JISHIKURO PENTENIRU oxy-ethyl monoacrylate, JISHIKURO pentenyl OKISHIECHIRUMONO methacrylate, isobornyl monoacrylate, isobornyl mono-methacrylate, etc. are mentioned.

[0016] As monoacrylate of various alcohol For example, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, Although saturation of C1-C23, such as laurylacrylate, stearylacrylate, palmitylacrylate, and oleyl acrylate, or the acrylate of unsaturated alcohol is mentioned The viscosity by 25-degree C E mold viscometer preferably The saturation 50cps or less of C8-C23, It is acrylate of unsaturated alcohol. Still more preferably Or the saturation of C12-C23, Or the acrylate of unsaturated alcohol, for example, laurylacrylate, stearylacrylate, palmitylacrylate, and oleyl acrylate are mentioned, and laurylacrylate is desirable.

[0017] As the diacrylate of various alcohol, and thoria chestnut rates For example, ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, Pentanediol, heptane diol, octanediol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, dipropylene glycol, a polypropylene glycol, II of polyhydric alcohol, such as a glycerol, or thoria chestnut rates are raised. Preferably Ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, dipropylene glycol, a polyethylene glycol, They are II of polyhydric alcohol, such as a polypropylene glycol, or thoria chestnut rates. Still more preferably The viscosity by 25-degree C E mold viscometer Diacrylate 50cps or less, Thoria chestnut rates, for example, ethylene glycol, propylene glycol, II of polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, dipropylene glycol, and neopentyl glycol, They are thoria chestnut rates. Specifically Or diethylene glycol diacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate is mentioned and diethylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, and neopentyl glycol diacrylate are desirable.

[0018] In the case of monohydric alcohol, the acrylate of denatured alcohol acrylate-izes the conversion alcohol which denaturalized using the modifier which produces a hydroxyl group by denaturation, and, in the case of polyhydric alcohol, the alcohol by which conversion was carried out to the hydroxyl group in some hydroxyl groups of polyhydric alcohol with the modifier (you may have the hydroxyl group) which can react is acrylate-ized. As a modifier, a butyrolactone, a caprolactone, epichlorohydrin, Ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, The aliphatic series aldehyde of C1-C6, a benzaldehyde, para methoxybenzaldehyde, Aromatic aldehyde, such as a p-hydroxy benzaldehyde, p-nitro benzaldehyde, and p-KURORU benzaldehyde The aliphatic carboxylic acid of C1-C6, a benzoic acid, a phthalic acid, para hydroxybenzoic acid, Aromatic carboxylic acid, such as p-nitrobenzoic acid, para hydroxybenzoic acid, and p-Krol benzoic acid The aliphatic series aldehydes which have hydroxyl groups, such as a RAKUTO aldehyde, a TATARO aldehyde, a SHITORO aldehyde, and a hydroxy pivalyl aldehyde The aliphatic carboxylic acid which has hydroxyl groups, such as a lactic acid, a tartaric acid, a citric acid, and hydroxy pivalate, is mentioned. Preferably A caprolactone, epichlorohydrin, a hydroxy pivalyl aldehyde, It is denaturation acrylate system resin which denaturalized by hydroxy pivalate and ethyleneoxide. The viscosity by 25-degree C E mold viscometer preferably Furthermore, a caprolactone 50cps or less, Epichlorohydrin, a hydroxy pivalyl aldehyde, hydroxy pivalate, It is denaturation acrylate system resin by which conversion was carried out by ethyleneoxide. For example, caprolactone denaturation 2-hydroxy acrylate, hydroxy pivalate denaturation neopentyl glycol diacrylate, 2-(2-(ethyloxy) ethyloxy) ethyl acrylate is mentioned. Caprolactone denaturation 2-hydroxy acrylate, hydroxy pivalate denaturation neopentyl glycol diacrylate, and 2-(2-(ethyloxy) ethyloxy) ethyl acrylate are desirable.

[0019] It is desirable to use both, mixing, if as other the acrylate as the acrylate which has cyclic

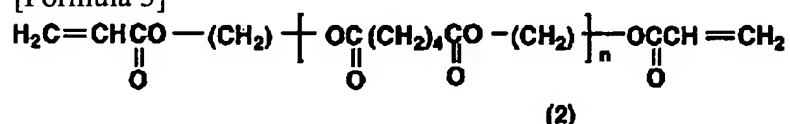
structure in intramolecular takes into consideration adhesion with the base material made from a base material, especially aluminum, the mixing rate has [ the former ] the more desirable latter five to 50% of the weight at 50 - 95 % of the weight, and, for the latter, the former is [ the former / the latter ] about 15 - 30 % of the weight at 70 - 85 % of the weight still more preferably ten to 40% of the weight in 60 - 90 % of the weight.

[0020] When the viscosity by 25-degree C E mold viscometer uses resin 50cps or less as the above-mentioned energy-line hardenability resin, and the viscosity by 25-degree C E mold viscometer adds various acrylate, various oligomer, or an epoxy resin 50cps or more to extent which does not affect the spray painting nature of a liquefied constituent, adhesion and hardenability can be raised more. The viscosity by 25-degree C E mold viscometer as various acrylate 50cps or more For example, a dicyclopentanil ring, a JISHIKURO pentenyl ring, an iso BORUNEN ring, The acrylate system resin which has a kind of a morpholine ring, the benzene ring, and a cyclohexane ring, or two sorts or more, Caprolactone conversion acrylate system resin, epichlorohydrin denaturation acrylate system resin, Hydroxy pivalyl aldehyde denaturation acrylate system resin, hydroxy pivalate denaturation acrylate system resin, Ethyleneoxide denaturation acrylate system resin, monoacrylate system resin, Acrylate system resin, such as acrylate system resin of JI or a TORIGU recall, is raised. As a desirable thing, epichlorohydrin denaturation 1,6-hexanediol diacrylate, Ethyleneoxide denaturation trimethylolpropane triacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, polyethylene-glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, 5-ethyl-2-(2-hydroxy - 1 and 1-dimethyl ethyl)-5-(hydroxymethyl)-1, and 3-dioxane diacylic ester etc. is mentioned.

[0021] As oligomer, they are epoxy acrylate oligomer, such as epoxidized-soybean-oil acrylate, acrylate which used the various bisphenol A mold epoxy resins as the base, epoxidation linseed-oil acrylate, and conversion bisphenol A diacrylate, and the following type (2).

[0022]

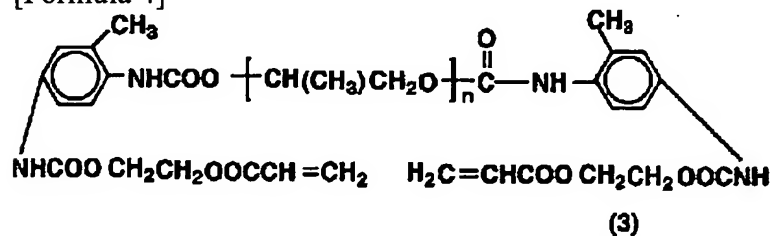
[Formula 3]



[0023] (-- n is the number of 1-10 by the average value among a formula.) -- polyester acrylate oligomer, such as a resultant of the polyester which used dibasic acid as shown, and aliphatic series diol as the base, and an acrylic acid, and the following type (3)

[0024]

[Formula 4]



[0025] (-- n is the number of 1-10 by the average value among a formula.) -- aliphatic series or aromatic series urethane acrylate obtained by the reaction with aliphatic series or aromatic series isocyanate by using polyol or polyester as shown as the base is mentioned. Although what is necessary is just to blend the addition of these oligomer so that the viscosity in E mold viscometer of a constituent may be set to 20cps or less at degree C 60 degrees, it is usually 10 or less % of the weight still more preferably 15 or less % of the weight preferably 20 or less % of the weight to the resin whole quantity.

[0026] As cationic polymerization mold resin, epoxy resins are used for the above-mentioned acrylate and others, for example. As an epoxy resin, bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S A - thiodiphenol, and Bisphenol C, 4, and 4 '4, 4'-biphenyl phenol, 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol), 2

and 2'-methylenebis (4-ethyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-butyrylene-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol), 1, 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenol), Tris hydroxyphenyl methane, pyrogallol, resorcinol, and benzene triol. The polyfunctional epoxy resin which is the glycidyl ether ghost of polyphenol compounds, such as phenols which have fluorene frames, such as a phenols [ which have a diisopropylidene skeleton ], 1, and 1-G 4'-hydroxyphenyl fluorene. The above-mentioned phenols, cresol, naphthols, a phenylene frame, The epoxy resin which is the glycidyl ether ghost of the novolak resin which consists of phenols which have alicyclic frames, such as a dicyclopentadiene, as an aromatic series frame or substituents, such as a toluylene frame, a xylylene frame, and a naphthalene frame, is mentioned. These epoxy resins are used as an additive at the time of carrying out cationic polymerization, and it may mix with acrylate and they may be used.

[0027] In the liquefied constituent of this invention, as an energy line for hardening, when using ultraviolet rays, use of a photopolymerization initiator is desirable. As such a photopolymerization initiator, well-known photopolymerization initiators, such as aromatic series diazonium salt, an aromatic series halo NIUMU salt, and a metallocene compound, are used for radical polymerization mold resin for well-known photopolymerization initiators, such as a thioxan ton system, an anthraquinone system, an acetophenone system, a benzoin ether system, a benzophenone system, and an amine system, again at cationic polymerization mold resin. These photopolymerization initiators may be used independently, or may mix and use two or more sorts. Moreover, when the resin of a cationic polymerization mold is used in hardening, in order to make hardening still more perfect, it is the range of 80-170 degrees C, and it is desirable to heat in 100-150 degrees C preferably especially. Although heating time changes with the temperature, it is usually for 5 - 30 minutes.

[0028] As a leuco color used by this invention, the leuco color expressed with a formula (1), for example, a 2 and 2-bis(4-(6'-(N-cyclohexyl-N-methylamino)-3'-methyl SUPIRO (phthalide -3, 9'-xanthene) -2'-ylamino) phenyl) propane (trade name: PAPIRORU SD-120; Showa Denko K.K. make), etc. are mentioned. It sets at a ceremony (1) and is R1 and R2. As C1 - C4 alkyl group which can be set, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, and ter-butyl are raised, for example, and a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom are raised as a halogen atom of X, for example. Moreover, when n is 2, even if X is the same, it may differ. As a leuco color expressed with (1), for example 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino-fluoran, 3-dibutylamino-7-o-fluoro anilino-fluoran, 3-diethylamino-7-p-fluoro anilino-fluoran, 3-dibutylamino-7-p-fluoro anilino-fluoran, 3-diethylamino-7-o-chloroanilino-fluorane, 3-dibutylamino-7-o-chloroanilino-fluorane, 3-diethylamino-7-p-chloroanilino-fluorane, 3-dibutylamino-7-p-chloroanilino-fluorane, 3 - Diethylamino-7-p-chloro-o-fluoro anilino-fluoran, 3-diethylamino-7-p-fluoro-o-chloroanilino-fluorane, 3 - Dimethylamino-7-p-chloro-o-fluoro anilino-fluoran, 3-dibutylamino-7-p-fluoro-o-chloroanilino-fluorane, 3-diethylamino-7-2', 4' - dichloroanilino fluoran and 3-dimethylamino-7-2', 4'-dichloroanilino fluoran, etc. are mentioned.

[0029] About about 8 - 15 % of the weight is still more preferably good [ the amount / there is no difference in the clear nature of a mark, and ] about seven to 20% of the weight, since the amount of the leuco color used is useless in cost, even if are not obtained and there are too many clear marks, when too few more preferably about five to 30% of the weight to energy-line hardenability resin. moreover -- as the leuco color which gives a metal substrate, especially the transparence paint film which maintained the metallic luster of aluminum -- for example, 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino-fluoran and 3- a jib -- methylamino-7-o-fluoro anilino-fluoran, 3-diethylamino-7-o-chloroanilino-fluorane, and especially 3-dibutylamino-7-o-chloro ARININO fluoran are excellent.

[0030] As a developer used by this invention, for example 4 and 4'-sulfonyldiphenol, 2, 2', 6, 6'-tetramethyl - 4 4'-sulfonyldiphenol, 2, 2', 6, 6'-tetrabromo - 4 4'-sulfonyldiphenol, Bisphenol S system developers, such as 2, 2'-diaryl -4, and 4'-sulfonyldiphenol, Sulfonyl phenol system developers, such as 4-(4'-isopropoxy phenyl) sulfonyl phenol, A screw-(p-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-screw-(p-hydroxyphenyl) cyclohexane, The bisphenol A system developers, such as a 4 and 4'-isopropylidene phenol, Biphenol system developers, such as a - dihydroxy -3, 3', and 4 and 4'-JIHIRODOKISHI biphenyl, 4, and 4'5, 5'-tetramethyl biphenyl, p-octyl phenol, p-phenylphenol, para-hydroxybenzoic-

acid benzyl, The polyvalent metallic salt of phenol system aromatic-carboxylic-acid derivatives, such as a 4-hydroxy phthalic acid, a 5-hydroxy phthalic acid, 3, a 5'-G tert-butyl salicylic acid, a salicylic acid, and beta-hydroxy naphthalene carboxylic-acid benzyl, and phenol system aromatic carboxylic acid is mentioned.

[0031] The amount of the developer used is about about 8 - 15 % of the weight still more preferably about seven to 20% of the weight more preferably about five to 30% of the weight preferably to energy-line hardenability resin. moreover, as a developer which gives a metal substrate, especially the transparence paint film which maintained the metallic luster of aluminum For example, a 4 and 4'-isopropylidene diphenol, 1, and 1-screw-(p-hydroxyphenyl) cyclohexane, - JIHIRODOKISHI biphenyl, and 4 and 4 '4, 4'-sulfonyldiphenol, 2, 2'-diaryl -4, 4'-sulfonyldiphenol, and 4-(4'-isopropoxy phenyl) sulfonyl phenol are raised. 4-(4'-isopropoxy phenyl) sulfonyl phenol, 2, and 2'-diaryl -4 and especially -sulfonyldiphenol, and 4 '4, 4'-sulfonyldiphenol are excellent.

[0032] The rate of above-mentioned [ in the liquefied constituent of this invention ] each component has a desirable leuco color, 6 - 12 % of the weight and a developer are still more preferably desirable four to 15% of the weight more preferably two to 20% of the weight, the rate of 6 - 12 % of the weight and energy-line hardenability resin is still more preferably desirable four to 15% of the weight more preferably two to 20% of the weight, and it is 60 - 88% of the weight of the range still more preferably 58 to 92% of the weight more preferably 45 to 96% of the weight. Moreover, as an energy line for hardening, when using ultraviolet rays, it is 6 - 10% of the weight of the range still more preferably four to 15% of the weight more preferably two to 15% of the weight still more preferably [ initiator / photopolymerization ].

[0033] Other additives etc. can be added to the liquefied constituent of this invention if needed. The ingredient usually used as an example of the additive of others which can be used by coating of energy-line hardenability, such as a bulking agent besides the sensitizer for raising coloring sensibility, a coloring agent, a dispersant, a flow modifier, a release agent, a flame retarder, lubricant, light stabilizer, and an anti-oxidant, is mentioned. As a sensitizer, for example, higher-fatty-acid amides, such as octadecanamide, yellow bees wax, Vegetable waxes, such as animal waxes, such as a shellac low, and carnauba wax Mineral waxes, such as a montan wax, paraffin wax, a petroleum wax, Higher-fatty-acid ester, chlorinated paraffin, synthetic paraffin, and acetoacetanilides Carboxylate, such as dimethyl terephthalate and diphenyl phthalate Sulfonate, such as sulfonic acid amides, such as a benzenesulfonic acid anilide, and para-toluenesulfonic-acid phenyl ester Diphenyl sulfones, such as bis-4-(4-allyloxy phenyl) sulfone and bis-4-(4-pentyloxy phenyl) sulfone Diketone compounds, such as naphthol derivatives, such as 1-benzyloxy naphthalene and 2-benzoyloxy naphthalene, N-stearyl urea derivative, 4-acetyl acetophenone, the OKUTA decane -2, and 17-dione, are used. The amount used is usually used in the range of 0.5 - 2 weight section to the developer 1 weight section.

[0034] As a bulking agent which can be used by this invention, organic system bulking agents, such as inorganic bulking agents, such as a calcium carbonate, a silica, an alumina, a mica, a calcium silicate, clay, talc, and a glass fiber, and polyethylene, a polyamide, an epoxy resin, and guanamine resin, are mentioned. Phthalocyanine, monoazo, JISUAZO, Quinacridone, anthraquinone, flavanthrone, and peri non, moreover, as an example of the coloring agent which can be used, inorganic pigments, such as perylene, dioxazine, condensation azo, azomethine or the various organic coloring matter of a methine mold, carbon black, titanium oxide, a lead sulfate, a zinc oxide, iron black, chrome yellow, zinc yellow, Chrome Vermilion, rouge, cobalt purple, ultramarine blue, Berlin blue, chrome green, and cobalt green, are mentioned. Usual [ as for the case of a coloring agent / which do not affect the clear nature of a mark / the range and usual ] are used at a rate not more than 1 w/w% in total solids so that the amount used may be used so that the viscosity in 60-degree C E mold viscometer may be set to 20cps or less, and a bulking agent may usually become 30% or less in total solids.

[0035] In this invention, churning equipments, such as 3 rolls, are used for a photoinitiator, a bulking agent, a coloring agent, a dispersant, a flow modifier, a release agent, a flame retarder, lubricant, light stabilizer, an antioxidant, etc. energy-line hardenability resin, a leuco color, and if needed. The "leuco color ink" preferably mixed and prepared at the temperature of 15-30 degrees C, Distributed

equipments, such as 3 rolls, are used for a photoinitiator, a bulking agent, a coloring agent, a dispersant, a flow modifier, a release agent, a flame retarder, lubricant, light stabilizer, an antioxidant, etc. energy-line hardenability resin, a developer, and if needed. It consists of "developer ink" preferably mixed and prepared at the temperature of 15-30 degrees C, and both are mixed to homogeneity at the time of use, the liquefied constituent of this invention is obtained, and use is presented by making this into a laser marking agent. Moreover, in case the above-mentioned ink is manufactured, only a photoinitiator may be dissolved in energy-line hardenability resin, it may consider as "photoinitiator ink", and you may use as three sorts of ink of the "leuco color ink" and the "developer ink" which extracted the photoinitiator. In addition, although it exists as a solid-state among each component used by this invention, 20 micrometers or less of particle size are 15-micrometer or less extent more preferably.

[0036] The goods for laser marking of this invention are goods which have the hardening coat of the above-mentioned liquefied constituent on the front face of goods. As goods, a bottle, a cap, a card, labels, or a can is raised, for example. 3-50 micrometers of 4-30 micrometers of thickness of the hardening coat of the above-mentioned liquefied constituent (constituent for laser marking) which exists on the front face of goods are about 5-20 micrometers still more preferably preferably. As the quality of the material of goods, metals, such as aluminum, are suitable, for example.

[0037] What is necessary is to irradiate energy lines other than laser in this spreading side, and just to stiffen this constituent, after applying the above-mentioned constituent for laser marking by approaches, such as the spray painting approach, on the surface of goods, in order to manufacture the goods for laser marking of this invention. As an energy line, ultraviolet rays or an electron ray is preferably raised, for example for infrared radiation, a visible ray, ultraviolet rays, an electron ray, etc.

[0038] Spray painting is the approach of a diameter changing ink to a fog hundreds of micrometers or less by letting a nozzle pass under a pressure, and carrying out spray painting of the fog to a substrate. Although there are an approach using the compressed air as the approach of fog-izing and two kinds of approaches of compressing and fog-izing ink itself with a force pump, when it is this invention, it is possible to take any method. In order to obtain the 3-50-micrometer uniform thin film of this invention, 1 micrometer - 100 micrometers of 0.5 micrometers - hundreds of micrometers diameters of the fog obtained by carrying out a spray are 2 micrometers - 80 micrometers still more preferably preferably. Thus, in order to obtain a small fog, the factor with the biggest viscosity of ink is occupied, and such a small fog is obtained that the viscosity of ink is low. For the viscosity in 60-degree C E mold viscometer, as viscosity of ink, 20cps or less of 20cps or less of viscosity in 40-degree C E mold viscometer is [ the viscosity in 50-degree C E mold viscometer ] 20cps or less still more preferably preferably. Moreover, since the ink of this invention is hypoviscosity, it has fitness also in the gravure as which hypoviscosity is required. In addition, E mold viscometer here is a kind of the rotational viscometer which computes viscosity and yield value by catching the resistance produced when rotating a disk, a cylinder, a cone plate, etc. in ink due to the force and rotational speed to apply, and, generally is well used from the measurable thing by comparatively a small amount of sample.

[0039] What is necessary is just to perform it as follows, in order to enforce the laser marking approach of this invention. That is, the liquefied constituent (marking agent) of this invention is applied so that it may become the thickness whose thickness after hardening is 3-50 micrometers by the spray painting method on the front face of the moldings (goods) which should mark, energy lines other than laser are irradiated, and are stiffened, and black marking of clear contrast is obtained by irradiating laser on the front face of this paint object. as the laser to irradiate -- the energy density of for example, an exposure part -- 0.5 - 6 J/cm<sup>2</sup> -- desirable -- 0.5 - 5.0 J/cm<sup>2</sup> -- more -- desirable -- 1.0 - 4.0 J/cm<sup>2</sup> -- further -- desirable -- 1.2 - 3.5 J/cm<sup>2</sup> Scanning mold laser 15-80W or less has preferably still more preferably desirable pulse mold laser and output it was made to become 10-90W or less 5-100W or less. As laser which can be used, although carbon dioxide laser, an YAG laser, an excimer laser, etc. are mentioned, far-infrared laser, such as infrared laser, especially TEA mold carbon dioxide laser, is desirable.

[0040] Aluminum is desirable although the plastic sheet made from plastics usually used, such as plastic film made from polyester, such as papers, such as metal plates, such as aluminum and iron, vacuum evaporation paper, coat paper, and a synthetic paper, polyethylene terephthalate, and polybutylene



terephthalate, a vinyl chloride, polyethylene, polypropylene, etc., for example, these plastics and acrylic resin, and ABS plastics, as the quality of the material (base material) of a moldings is mentioned. As goods of this invention, if you want to give a mark with laser, there will be especially no limit, for example, the caps of various containers, such as food, such as a metal can, and medical supplies, and containers, a sheet, a package sheet, the film for a package, a card, a label, a bottle, etc. are raised, and it is used for display a manufacture name, a contents display, the date of manufacture, a batch number, etc. on the front face.

[0041] The hardening coat of this liquefied constituent has small ground fogging, it is good, and by the exposure of laser light, the liquefied constituent for energy-line hardening mold laser marking of hypoviscosity which fitted spray painting and gravure by this invention even if it used neither a solvent nor a dispersant is obtained, and the adhesion over a base material demonstrates [ it colors black and ] the description with a clear exposure part of moreover excelling in robustness.

[0042] Next, although the example of reference and an example explain this invention still more concretely, this invention is not limited only to these examples of reference, and an example. In addition, in the example of reference, and an example, the section means the weight section.

[0043] Example of reference 1 isobornyl acrylate The 55 sections, 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino-fluoran The 30 sections are processed twice by 3 roll mills, it mixes to homogeneity, and "leuco color ink A" is obtained.

[0044] Example of reference 2 dicyclopentanil acrylate The 55 sections, 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino-fluoran The 30 sections are processed twice by 3 roll mills, it mixes to homogeneity, and "leuco color ink B" is obtained.

[0045] Example of reference 3 isobornyl acrylate The 55 sections, 4-(4'-isopropoxy phenyl) sulfonyl phenol The 30 sections are processed twice by 3 roll mills, it mixes to homogeneity, and "developer ink C" is obtained.

[0046] Example of reference 4 dicyclopentenylacrylate The 55 sections, 4-(4' isopropoxy phenyl) sulfonyl phenol The 30 sections are processed twice by 3 roll mills, it mixes to homogeneity, and "developer ink D" is obtained.

[0047] Example of reference 5 isobornyl acrylate They are the IRUGAKYUA 184(Ciba-Geigy photopolymerization initiator) 5 section, the IRUGAKYUA 907(Ciba-Geigy photopolymerization initiator) 2 section, and METOKINON to the 40 sections. After dissolving the 0.3 sections at 80 degrees C, it cools at 25 degrees C and "photopolymerization initiator ink E" is obtained.

[0048] Example of reference 6 dicyclopentanil acrylate It is IRUGAKYUA 184 to the 40 sections. The five sections, IRUGAKYUA 907 The two sections, METOKINON After dissolving the 0.3 sections at 80 degrees C, it cools at 25 degrees C and "photopolymerization initiator ink F" is obtained.

[0049] Example of reference 7 isobornyl acrylate The 25 sections, 4-(4' isopropoxy phenol) sulfonyl phenol The 30 sections are processed twice by 3 roll mills, it mixes to homogeneity, and "developer ink N" is obtained.

[0050] Example of reference 8 isobornyl acrylate It is IRUGAKYUA 184 to the 30 sections. The ten sections, METOKINON After dissolving the 0.3 sections at 80 degrees C, it cools at 25 degrees C and "photopolymerization initiator ink O" is obtained.

[0051] Above \*\* "leuco color ink", "developer ink", and "photopolymerization initiator ink" were mixed by the presentation ratio shown in examples 1-10 and 15 to 19 table 1, and it is considered as the liquefied constituent of this invention. As these liquefied constituents were shown in Table 2, all the viscosity by 60-degree C E mold viscometer (model name: DVR-E2; Tokyo Keiki Co., Ltd. make) was 20cps or less. When these liquefied constituents were painted to the aluminum substrate as a marking agent of this invention by the Nordson airless spray coating machine (cross-cut nozzle type: 06/16" spray time amount : 50msec), fog-izing of this marking agent (ink) is good, and the paint article of a uniform paint film was obtained. UV irradiation of this was carried out with the high pressure mercury vapor lamp, this marking agent was stiffened, and the test piece whose thickness after hardening is 10-15 micrometers was obtained. The pulse mold carbon-dioxide-laser exposure machine (the product made from laser technics, BLAZAR6000) was used for this test piece, and when laser light was irradiated

(energy density 3.0J/cm<sup>2</sup>), the clear black mark was obtained. The result of the coloring concentration of this test piece by which marking was carried out, a water resisting property, a hot-water-resistance trial, and an adhesion test is shown in Table 2. Moreover, in order to see extent of ground fogging of this marking agent, the marking constituent of this invention was applied by bar coating-machine No.7 on the white polyethylene terephthalate film, UV irradiation was carried out with the high pressure mercury vapor lamp, this marking agent was stiffened, and the test piece for evaluation was obtained. A result is shown in Table 2.

[0052] Above \*\* "leuco color ink" and "developer ink" were mixed by the presentation ratio shown in examples 11-14 and 20 to 21 table 1, and it considered as the liquefied constituent of this invention. As these liquefied constituents were shown in Table 2, all the viscosity by 60-degree C E mold viscometer was 20cps or less. When these liquefied constituents were painted to the aluminum substrate as a marking agent of this invention by the Nordson airless spray coating machine (cross-cut nozzle type: 06/16" spray time amount : 50msec), fog-izing of this marking agent (ink) is good, and the paint article of a uniform paint film was obtained. Six mega Rudd's electron ray (CBby the Iwasaki Electric Co., Ltd. 175/15/180L) was irradiated at this, this marking agent was stiffened, and the test piece whose thickness after hardening is 10-15 micrometers was obtained. When laser light was irradiated similarly at this test piece (energy density 3.0J/cm<sup>2</sup>), the clear black mark was obtained. The result of the coloring concentration of this test piece by which marking was carried out, a water resisting property, a hot-water-resistance trial, and an adhesion test is shown in Table 2. Moreover, in order to see extent of ground fogging of this marking agent, the marking agent of this invention was applied by bar coating-machine No.7 on the white polyethylene terephthalate film, six mega Rudd's electron ray was irradiated, this marking agent was stiffened, and the test piece for evaluation was obtained. A result is shown in Table 2.

[0053] The example 1 (WO 96 / 00262 examples 1) of a comparison

The epoxy acrylate (KAYARAD R-011 Nippon Kayaku make) 60 section, trimethylolpropane triacrylate The 40 sections, IRUGAKYUA 184 The three sections, the METOKINON 0.3 section, 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.3 sections, the flow modifier (trade name: MODAFURO; made in Monsanto Chemical) 0.1 section, and 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran The 30 sections were processed twice by 3 roll mills, it mixed to homogeneity, and "comparison leuco color ink" was obtained. Moreover, "comparison developer ink" as well as comparison leuco color ink was obtained except having used the screw-(3-allyl compound-4-hydroxyphenyl) sulfone instead of 3-diethylamino-7-o-fluoro anilino fluoran. Subsequently, 1:1 came out comparatively, both were mixed uniformly, and it considered as the sample of the example 1 of a comparison. The viscosity by E mold viscometer of this sample was 130cps at 2000cps and 60 degrees C in 25 degrees C. This sample had high viscosity, since it was not able to carry out spray painting, it was applied to the aluminum substrate by bar coating-machine No.7, carried out UV irradiation of this with the high pressure mercury vapor lamp, stiffened this sample solution, and obtained the test piece whose thickness after hardening is 20 micrometers. The pulse mold carbon-dioxide-laser exposure machine (the product made from laser technics, BLAZAR6000) was used for this test piece, and when laser light was irradiated (energy density 3.0J/cm<sup>2</sup>), the clear black mark was obtained. The result of the coloring concentration of this test piece by which marking was carried out, a water resisting property, a hot-water-resistance trial, and an adhesion test is shown in Table 2. Moreover, in order to see extent of ground fogging, this sample solution was applied by bar coating-machine No.7 on the white polyethylene terephthalate film, UV irradiation was carried out with the high pressure mercury vapor lamp, this sample solution was stiffened, and the test piece for evaluation was obtained. A result is shown in Table 2.

[0054] In addition, A-F, and N and O mean the ink of the above-mentioned examples 1-8 of reference, and, as for G-M and P, the figure in Table 1 means the following acrylate for the weight section again. G: pentaerythritol thoria chestnut rate H: -- a polyethylene glycol -- 400 thoria chestnut rate I: trimethylolpropane triacrylate J: epichlorohydrin denaturation 1,6-hexanediol diacrylate K -- : bisphenol A epoxy resin acrylate L: isobornyl acrylate M: dicyclopentanil acrylate P: -- tripropylene glycol diacrylate [0055]



[Table 1]

Table 1 example A B C D E F G H I J K L M N O P1 85 85 94.6 10 2 85 85 94.6 10 3 85 85 94.6 10 4 85 85 94.6 10 5 85 85 94.6 10 6 85 85 94.6 10 7 85 85 94.6 10 8 85 85 94.6 10 9 85 85 94.6 10 10 85 85 94.6 10 11 85 85 10100 12 85 85 10 100 13 85 85 10 100 14 10 100 15 85 10 30 55 80.6 20 16 85 20 55 80.6 40 17 85 10 30 55 80.6 20 18 85 10 30 55 80.6 20 19 85 30 30 55 80.6 20 85 10 90 55 20 21 85 20 60 55 40 [0056]

[Table 2]

Table 2 example Viscosity \*\*\*\*\* Transparency Coloring concentration Water resisting property Hot water resistance Adhesion 1 11 0.10 O 0.72 0.70 0.65 O 2 15 0.10 O 0.76 0.73 0.63 O 3 13 0.10 O 0.75 0.74 0.67 O 4 11 0.10 O 0.76 0.76 0.66 O 5 200.10 O 0.73 0.72 0.67 O 6 15 0.10 O 0.72 0.70 0.65 O 7 18 0.10 O 0.74 0.73 0.68 O 8 17 0.10 O 0.78 0.78 0.69 O 9 150.01 O 0.76 0.73 0.65 O 10 20 0.09 O 0.75 0.75 0.70 O 11 10 0.09 O 0.76 0.76 0.74 O 12 10 0.10 O 0.76 0.73 0.73 O 13 13 0.10 O 0.77 0.75 0.74 O 14 13 0.10 O 0.77 0.76 0.75 O 15 11 0.10 O 0.72 0.70 0.65 O 16 15 0.10 O 0.76 0.73 0.63 O 17 13 0.10 O 0.75 0.74 0.67 O 18 11 0.10 O 0.76 0.76 0.66 O 19 20 0.10 O 0.73 0.72 0.67 O 20 10 0.10 O 0.72 0.70 0.65 O 21 12 0.11 O 0.72 0.71 0.66 Example of O comparison 1 130 0.13 O 1.30 1.30 1.20 x [0057] The evaluation criteria of Table 2 were measured by the following appraisal method.

(1) Viscosity : measured value by 60-degree C E mold viscometer (cps)

(2) Ground fogging: value [ coloring concentration ] (3) transparency which measured the polyethylene terephthalate film test piece for ground fogging measurement with Macbeth reflection density meter RD-914 mold : the visual judgment of whether the metal color of an aluminum test piece is maintained was carried out.

O : a paint film is transparent and an aluminum substrate can check clearly.

\*\* : A paint film is translucent and the metal color of an aluminum substrate can be seen somehow.

x: The metal color of an aluminum substrate cannot have a seen paint film at all by opalescence.

Coloring concentration : (4) The marking part of a test piece Macbeth reflection density meter RD-value [ coloring concentration ] (5) water resisting property [ which was measured with 914 molds ]: -- coloring concentration value (6) hot-water-resistance: which measured the mark section with the above-mentioned Macbeth reflection density plan after the test piece which carried out marking was immersed in 5-degree C cold water for one week -- the test piece which carried out marking Coloring concentration value (7) adhesion which measured the mark section with the above-mentioned Macbeth reflection-density plan after being immersed in the warm water which is 63 degrees C for 1 hour: The paint film on a test piece was penetrated, the incised wound which reaches an aluminum substrate was attached in a grid pattern, and the visual judgment of the adhesion condition of the paint film after stretching and removing adhesive tape on these squares was carried out.

O: although slight peeling is in the intersection of an incised wound, there is no peeling in a square one division one division.

\*\* : Peeling is in the intersection of an incised wound and the area of the deficit section is 20 - 30% of the area of a total square.

x: A paint film separates completely.

[0058] The liquefied constituent of this invention has viscosity lower than the data of Table 2, and, as for the hardening coat, it turns out that ground fogging is small excellent in transparency and adhesion, and it excels in color enhancement, a water resisting property, and hot water resistance. Moreover, the liquefied constituent of this invention has viscosity lower than the thing of the example 1 of a comparison, and contrast of the data of the example of Table 2 and the data of the example 1 of a comparison shows that the hardening coat excels the thing of the example 1 of a comparison in adhesion.

[0059]

[Effect of the Invention] The hardening coat of this liquefied constituent has small ground fogging, it is good, and by the exposure of laser, the liquefied constituent for energy-line hardening mold laser marking of hypoviscosity which fitted spray painting and gravure by this invention even if it used neither a solvent nor a dispersant is obtained, and the adhesion over a base material demonstrates [ it

colors black and ] the description with a clear exposure part of moreover excelling in robustness.

---

[Translation done.]